

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116630
(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl. C08F116/06
C08F 2/18
C08F 2/44

(21)Application number : 09-280080 (71)Applicant : KURARAY CO LTD
(22)Date of filing : 14.10.1997 (72)Inventor : TAKADA SHIGEKI

(54) PRODUCTION OF VINYL-BASED RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a vinyl-based resin excellent in defoaming effect on dry foam generated during the middle to latter stage of the polymerization process and filled at a high density by using a polymerization tank of high productivity, equipped with a reflux condenser.

SOLUTION: This method comprises suspension polymerization of a vinyl- based compound in the presence of (A) a dispersion stabilizer for suspension polymerization, effected in a polymerization tank equipped with a reflux condenser, wherein (B) 0.001 to 0.5 pts.wt., per 100 pts.wt. of the vinyl-based compound, of a polyvinyl alcohol-based polymer having a degree of saponification of 85 mol.% or less is added, continuously or intermittently 2 times or more, to the reaction system when conversion of polymerization reaches 30 to 90%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平11-116630
(43)【公開日】平成11年(1999)4月27日
(54)【発明の名称】ビニル系樹脂の製造方法
(51)【国際特許分類第6版】

C08F116/06
2/18
2/44

【FI】

C08F116/06
2/18
2/44

C

【審査請求】未請求

【請求項の数】3

【出願形態】OL

【全页数】5

(21)【出願番号】特願平9-280080

(22)【出願日】平成9年(1997)10月14日

(71)【出願人】

【識別番号】000001085

【氏名又は名称】株式会社クラレ

【住所又は居所】岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)【発明者】

【氏名】高田 重喜

【住所又は居所】岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

要約

(57)【要約】

【解決手段】

懸濁重合用分散安定剤(A)の存在下でビニル系化合物の懸濁重合を行うに際し、リフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いて、重合転化率30~90%の時点で、該ビニル系化合物100重量部に対してけん化度85モル%以下のポリビニルアルコール系重合体(B)0.001~0.5重量部を連続的に、あるいは2回以上に分けて添加することを特徴とするビニル系樹脂の製造方法。

【効果】

本発明によると、生産性に優れたリフラックスコンデンサー付きの重合槽を使用し、重合の中期~後期に発生するドライフォームに対する消泡効果に優れ、かつ充填比重の高いビニル系樹脂が得られるビニル系樹脂の製造方法が提供される。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

懸濁重合用分散安定剤（A）の存在下でビニル系化合物の懸濁重合を行うに際し、リフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いて、重合転化率 30～90%の時点で、該ビニル系化合物 100 重量部に対してけん化度 85 モル%以下のポリビニルアルコール系重合体（B）0.001～0.5 重量部を連続的に、あるいは 2 回以上に分けて添加することを特徴とするビニル系樹脂の製造方法。

【請求項 2】

重合開始前に重合槽内に仕込む水性媒体の温度が 40℃以上であることを特徴とする請求項 1 記載のビニル系樹脂の製造方法。

【請求項 3】

けん化度 85 モル%以下および重合度 2500 以下の水溶性ポリビニルアルコール系重合体からなるビニル系化合物の懸濁重合用消泡剤。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生産性に優れたリフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いたビニル系化合物の懸濁重合によるビニル系樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、重合槽内における発泡が少ないことを特徴とするビニル系樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル系樹脂（以下、PVCと略記する）の工業的な製造は、分散安定剤の存在下で、塩化ビニルモノマー（以下、VCMと略記する）を水性媒体中に分散させ、油溶性の重合開始剤を重合槽に仕込んだ後、昇温して重合を行うバッチ式の懸濁重合が一般的である。

【0003】最近では、生産性を向上させるために重合 1 バッチに要する時間を短縮することが求められており、重合反応熱の除去速度を増加させるためにリフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いたり、昇温時間を短縮するために予め加熱した水性媒体を仕込む方法（ホットチャージ法）が提案されている。しかしながら、リフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いる場合には、VCMの気体が凝縮することに伴ってリフラックスコンデンサー付近の圧力が低下することから、ウェットフォームやドライフォームが激しくなるという問題があった。ウェットフォームとは、主としてポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）に起因する水を主成分とする発泡である。ドライフォームとは、PVCやVCMを主成分とする発泡であり、主として重合の中期～後期に発生する。ウェットフォームやドライフォームが発生した場合には、重合槽内の有効容積が減少して生産性が低下する。また、ドライフォームが発生した場合には、リフラックス

ンデンサーにスケールが付着して重合槽の温度コントロールができなくなる。特開平2-180908号(以下、公知事項Aと略記する)には、リフラックスコンデンサーにおける重合反応熱の除去量が全重合反応熱量の10%以下の時点で、ジメチルポリシロキサンなどのシリコンオイルや低けん化度PVAなどを添加する方法が開示されている。特開平3-212409号(以下、公知事項Bと略記する)には、リフラックスコンデンサーにおける重合反応熱の除去量が全重合反応熱量の10%を越えない時点で、VCM100重量部に対してけん化度20~50モル%および重合度200~400の水不溶性の部分けん化PVA0.002~0.007重量部およびジメチルポリシロキサンなどの消泡剤0.001~0.01重量部を添加する方法が開示されている。しかしながら、公知事項AおよびBの方法は、ドライフォームの発生が激しくなり、PVCの充填比重が低下しやすいという問題があった。

【0004】尚、リフラックスコンデンサーを使用しない場合には、ドライフォームは発生しないが、重合時間が長くなり生産性が低いという問題があった。特開昭55-137105号(以下、公知事項Cと略記する)には、重合開始前に、けん化度60~80モル%のイオン変性PVAを添加することが開示されている。WO

91/15518(以下、公知事項Dと略記する)には、重合開始前に、けん化度60~90モル%の末端イオン変性PVAを添加することが開示されている。特開平7-179507号(以下、公知事項Eと略記する)には、重合転化率5~50%の時点で、けん化度70~85モル%および重合度700~3000の水溶性PVAを添加する方法が開示されている。特開平7-53607号(以下、公知事項Fと略記する)には、重合転化率5~50%の時点で、けん化度70~85モル%および重合度700~3000の水溶性PVAを添加する方法が開示されている。特開平7-18007号(以下、公知事項Gと略記する)には、重合転化率30~60%の時点で、けん化度75~85モル%および重合度1500~2700の水溶性PVAを添加する方法が開示されている。しかしながら、公知事項C~Gの方法は、リフラックスコンデンサーを使用していないことから、重合時間が長くなり生産性が低いという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、生産性に優れたリフラックスコンデンサー付きの重合槽を使用し、特に重合の中期~後期に発生するドライフォームに対する消泡効果に優れ、かつ充填比重の高いビニル系樹脂が得られるビニル系樹脂の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、懸濁重合用分散安定剤(A)の存在下でビニル系化合物の懸濁重合を行うに際し、リフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いて、重合転化率30~90%の時点で、該ビニル系化合物100重量部に対してけん化度85モル%以下のポリビニルアルコール系重合体(B)0.001~0.5重量部を連続的に、あるいは2回以上に分けて添加することを特徴とするビニル系樹脂の製

造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明におけるリフラックスコンデンサーは、ビニル系化合物の懸濁重合により生じる重合反応熱を効率よく除去するために使用される。すなわち、重合槽中の懸濁液から発生する未反応のVCMの気体は、リフラックスコンデンサーにより液化される。リフラックスコンデンサーにおいて液化されたVCMは、重合槽に返されることにより、重合熱が除去される。リフラックスコンデンサーの冷却水の温度は、通常10～50℃程度である。重合槽の温度制御は、リフラックスコンデンサーによる除熱の他に、通常は重合槽のジャケットまたはコイルによる温度制御が併用される。リフラックスコンデンサーにおける重合反応熱の除去量については特に制限はないが、全重合反応熱量の10～80%が好ましく、20～60%がより好ましい。

【0008】本発明におけるビニル系化合物の懸濁重合は、懸濁重合用分散安定剤(A)の存在下で行われる。懸濁重合用分散安定剤(A)としては特に制限はなく、けん化度60～95モル%および重合度500～3600の水溶性PVAあるいは水溶性セルロースなどの水溶性ポリマーが使用される。水溶性セルロースとしては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどが挙げられる。その他の水溶性ポリマーとしては、ゼラチンなどが挙げられる。これらの水溶性ポリマーの2種以上を組み合わせてもよい。懸濁重合用分散安定剤(A)の添加量については特に制限はないが、ビニル系化合物100重量部に対して0.01～1.0重量部が好ましく、0.02～0.2重量部がより好ましい。また、ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリントリオレート、ラウリン酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤などを併用しても良い。

【0009】本発明におけるビニル系化合物の懸濁重合は、懸濁重合用分散安定剤(A)100重量部に対してけん化度60モル%未満のポリビニルエステル以下、PVESと略記する)系重合体1～100重量部を分散助剤として併用してもよい。分散助剤として使用するPVES系重合体としては、無変性PVESの他に、側鎖あるいは末端にカルボキシル基などのイオン性基を10モル%以下含有するPVES系重合体でもよい。

【0010】本発明におけるビニル系化合物の懸濁重合には、必要に応じて各種添加剤を加えることができる。各種添加剤としては、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、トリクロロエチレン、パークロロエチレンあるいはメルカプタン類などの重合度調節剤、フェノール化合物、イオウ化合物、N-オキシド化合物などの重合禁止剤、pH調整剤、スケール防止剤、架橋剤、従来公知のたとえばシリコーン系などの消泡剤などが挙げられる。これらの各種添加剤は、2種以上を併用してもよく、その添加時期には制限はない。

【0011】本発明のビニル系化合物の懸濁重合に使用される重合開始剤は、従来塩化ビニルなどのビニル系化合物の懸濁重合に使用されているものでよく、例

例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート化合物、t-ブチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネートなどのパーオキシエステル化合物、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテートなどの過氧化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアン化合物などが挙げられる。これらの開始剤には、さらに、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを組み合わせて使用することもできる。

【0012】本発明の懸濁重合に供されるビニル系化合物としては、塩化ビニル単独のほか、塩化ビニルを主体とする単量体混合物（塩化ビニル50重量%以上）、塩化ビニル以外のビニル系化合物が包含される。塩化ビニルと共重合される単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどの（メタ）アクリル酸エステル、エチレン、プロピレンなどのオレフィン、無水マレイン酸、アクリロニトリル、イタコン酸、スチレン、塩化ビニリデン、ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0013】本発明の懸濁重合においては、各成分の仕込み割合、各成分の仕込み順序および重合温度などについては特に制限はなく、従来塩化ビニルなどのビニル系化合物の懸濁重合において採用されている条件から適宜選択される。また、ビニル系化合物を重合槽に仕込む前に、ビニル系化合物を加熱しておく方法も好適に用いられる。

【0014】本発明の懸濁重合においては、生産効率を高めるために、温度40℃以上（好ましくは70℃以上）に加熱された水性媒体を重合開始前に重合槽に仕込む方法も好適に用いられる。

【0015】次に、重合転化率30～90%の時点で、重合槽に連続的にあるいは2回以上に分けて添加されるPVA系重合体（B）について説明する。PVA系重合体のけん化度は、85モル%以下であり、40～83モル%が好ましく、60～82モル%がより好ましく、65～80モル%が特に好ましい。なお、PVA系重合体に変性基が導入されている場合には、けん化度には変性基は含まれない。すなわち、けん化度はビニルエステル基とビニルアルコール基のみから求められる。PVA系重合体の粘度平均重合度（以下、重合度と略記する）は、50～2500が好ましく、70～1500がより好ましく、100～700がより好ましく、150～550が特に好ましい。

【0016】PVA系重合体は、PVES系重合体をけん化触媒を用いてけん化することにより得られる。ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられ、これらの中でも酢酸ビニルが特に好ましい。けん化触媒としては、従来公知の酸あるいはアルカリが用いられる。

【0017】PVA系重合体には、イオン性基などを導入することにより更に性

能を向上させることができる。イオン性基としては、スルホン酸基、アミノ基、アンモニウム基、カルボキシル基などのアニオン性基やカチオン性基が挙げられ、これらのうちから1種または2種以上が選ばれる。これらのイオン性基の含有量としては、0.01～10モル%が好ましく、0.1～2モル%がより好ましい。PVA系重合体にイオン性基を導入する方法としては特に制限はないが、イオン性基を含有する単量体とビニルエステルとの共重合体を部分的にけん化することにより得られる。スルホン酸基を有する単量体としては、エチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、スルホアルキルマレート、スルホアルキル(メタ)アクリルアミド、スルホアルキル(メタ)アクリレート、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびこれらの塩が挙げられる。アミノ基およびアンモニウム基を有する単量体としては、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-ジメチルアミノブチル)(メタ)アクリルアミド、N-ビニルイミダゾール、2-メチル-N-ビニルイミダゾール、ビニル-3-ジメチルアミノプロピルエーテル、ビニル-2-ジメチルアミノエチルエーテル、アリル-3-ジメチルアミノプロピルエーテル、アリルジメチルアミン、メタアリルジメチルアミンおよびこれらの四級化した単量体等が挙げられる。カルボキシル基を有する単量体としては、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸などが挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合し、それをけん化することによって得られる末端にイオン性基を有するPVA系重合体も用いることができる。

【0018】PVA系重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合しても良い。エチレン性不飽和単量体としては、エチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられる。これらのエチレン性不飽和単量体の含有量は、通常10モル%以下が好ましい。

【0019】PVA系重合体は、炭素数2～20のヒドロキシアルキル基を側鎖に有していても良い。炭素数2～20のヒドロキシアルキル基を側鎖に有する単量体としては、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、11-ドデセン-1-オールなどが挙げられる。これらの単量体のほかに、PVA系重合体の原料であるポリビニルエステル系重合体のけん化反応時に、ヒドロキシル基の生成が可能なエステル基を含有する単量体であってもよい。これらの単量体の含有量は、通常10モル%以下が好ましい。また、本発明に使用されるPVA系重合体は、ノニオン性基または(長鎖)アルキル基などを10モル%以下有していても良い。

【0020】PVA系重合体(B)を連続的にあるいは2回以上に分けて添加する時期は、ビニル系化合物の重合転化率が30～90%の時点であり、40%～

87%が好ましく、50%～85%がより好ましく、60%～80%が特に好ましい。PVA系重合体の添加方法は特に制限はないが、水溶液、水性分散液、メタノールなどの有機溶剤溶液、メタノール・水混合溶液などの形態で添加する方法が挙げられる。PVA系重合体の溶液の濃度は通常0.01～30重量%である。PVA系重合体の溶液の温度は特に制限はなく、室温または重合温度まで昇温したものでも良い。PVA系重合体の添加量は、懸濁重合に供されるビニル系化合物100重量部に対して0.001～0.5重量部であり、0.01～0.1重量部が好ましい。

【0021】次に、ビニル系化合物の懸濁重合用消泡剤について説明する。ビニル系化合物の懸濁重合用消泡剤としては、上記のPVA系重合体(B)が挙げられる。その中でも、けん化度85モル%以下および重合度2500以下の水溶性PVA系重合体が特に好ましい。ビニル系化合物の懸濁重合用消泡剤として使用される水溶性PVA系重合体は、水溶性であることが必要であり、けん化度が70モル%未満の場合にはイオン性基を導入することなどにより水溶性にする必要がある。なお、「水溶性」とは、PVA系重合体の4重量%水溶液が20℃において透明であることをいう。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「%」および「部」は特に断りのない限り、重量基準を意味する。

【0023】実施例1～5、比較例1～3リフラックスコンデンサー付の重合槽(高さ:125cm)に、けん化度72モル%、重合度720のPVA(A)0.08部の脱イオン水の溶液1部およびスルホン酸ナトリウム基含有量0.8モル%、けん化度35モル%、重合度300のPVES0.03部の脱イオン水の溶液1部を仕込んだ。次に、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートの70%トルエン溶液(以下、開始剤溶液と略記する)0.04部を仕込み、オートクレーブ内を50mmHgとなるまで脱気して酸素を除いた後、攪拌下で80℃の温水39部およびVCM30部を同時に仕込んだ。仕込みが終了した時点での液面は重合槽の底面から75cmの高さであり、内温は57℃であった。重合開始時、重合槽内の圧力は7.0kg/cm²Gであった。引き続き、リフラックスコンデンサーおよび重合槽のジャケットの水温を調整することにより、重合槽の内温を57℃に保ってVCMの懸濁重合を継続した。表1～2に示す重合転化率で、表1～2に示すPVA系重合体(B)(消泡剤)を添加した。重合開始5時間後に、重合槽の内圧が4.0kg/cm²Gとなった時点で重合を停止した。VCMの重合転化率は92%であった。リフラックスコンデンサーにおける重合反応熱の除去量は、全重合反応熱量の45%であった。得られたPVCの平均重合度は1030であった。

【0024】重合槽内のドライフォームの発生状態および得られたPVCの性能評価は下記の方法で行った。結果を表1～2に示す。

【重合槽内のドライフォームの発生状態】重合終了後、未反応のVCMをパージする前に、オートクレーブ側面の覗き窓より、重合槽内のドライフォームの発生

状態を観察した。液面よりドライフォームの最高部までの高さを実測した。

【PVCの充填比重】 J I S K 6 7 2 1 - 1 9 5 9 に準拠して測定した。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

| | PVA系重合体 (消泡剤) | | | | | | | 重合槽の 泡の高さ (cm) | 塩化ビ: の充填比 |
|-------|---------------|------|---------------------|--------|----------------|--------------------|------|----------------------|--------------|
| | けん化度 (モル%) | 重合度 | コモノマー | | 添加量 (%/VCM) | 添加時の 転化率 (%) | 添加方法 | | |
| | | | 名称 | 変性度(%) | | | | | |
| 実施例 1 | 72 | 2200 | AMPS ¹⁾ | 2.0 | 0.02 | 65〜80 | 連続 | 0.8 | 0.1 |
| 2 | 74 | 300 | “ | 2.0 | 0.02 | 65〜80 | 連続 | 2.0 | 0.1 |
| 3 | 78 | 1180 | MPSNa ²⁾ | 片末端 | 0.02 | 30〜80 | 連続 | 3.8 | 0.1 |
| 4 | 82 | 700 | “ | 片末端 | 0.1 | 40, 50, 70 | スポット | 5.2 | 0.1 |
| 5 | 84 | 975 | — | 0 | 0.4 | 55, 55, 75, 85 | スポット | 5.9 | 0.1 |

【 0 0 2 6 】

【表 2】

| | PVA系重合体 (消泡剤) | | | | | | | 重合槽の 泡の高さ (cm) | 塩化ビ: の充填比 |
|-------|---------------|------|-------|--------|----------------|--------------------|------|----------------------|--------------|
| | けん化度 (モル%) | 重合度 | コモノマー | | 添加量 (%/VCM) | 添加時の 転化率 (%) | 添加方法 | | |
| | | | 名称 | 変性度(%) | | | | | |
| 比較例 1 | 70 | 1100 | — | 0 | 0.02 | 28 | スポット | 28 | 0. |
| # 2 | 86 | 2550 | — | 0 | 0.02 | 70 | スポット | 20 | 0. |
| # 3 | 95 | 700 | — | 0 | 0.02 | 70 | スポット | (※1) | 0. |

【 0 0 2 7 】 (表 1 ~ 2 の脚注)

1) AMPS :

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム 2) MPSNa :

3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム (*) :

リフラックスコンデンサーにPVCが詰まっていた。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】本発明によると、生産性に優れたリフラックスコンデンサー付きの重合槽を使用し、重合の中期～後期に発生するドライフォームに対する消泡効果に優れ、かつ充填比重の高いビニル系樹脂が得られるビニル系樹脂の製造方法が提供される。